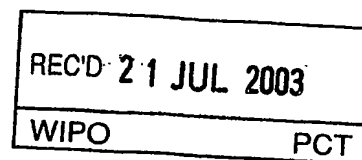


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 26 749.9  
**Anmeldetag:** 14. Juni 2002  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von expandierbarem  
Polystyrol  
**IPC:** C 08 J, C 08 L, B 29 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Weilmeyer

**BEST AVAILABLE COPY**

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, dadurch gekennzeichnet, dass man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren
- 10 Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm betragen, fördert und anschließend granuliert.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol aufweist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von höchstens 3.5 aufweist.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Styrolpolymer glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) einsetzt.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze in homogener Verteilung 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Treibmittel, ausgewählt aus der Gruppe
- 35 der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkoholen, Ketone, Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoffe, enthält.
- 40 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze Weichmacher, wie Mineralöle, oligomere Styrolpolymere, Phtalate in Anteilen im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat enthalten.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die treibmittelhaltige  
5 Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C durch die Düsenplatte fördert.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Düsenplatte mindestens auf die  
10 Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,2 mm liegt.  
15
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit einem  
20 Verhältnis L/D (Länge (L) des Düsenbereichs, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser am Düsenaustritt entspricht, zum Durchmesser (D) am Düsenaustritt) von mindestens 2 aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (E) der Bohrungen am  
25 Düsen Eintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem  
30 Einlauf mit einem Einlaufwinkel  $\alpha$  kleiner 180° aufweist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem  
35 Auslauf mit einem Auslaufwinkel  $\beta$  kleiner 90° aufweist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit mit  
40 unterschiedlichen Austrittsdurchmessern (D) aufweist.

15. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, umfassend die Schritte

- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymersierbaren Monomeren,
- b) Entgasung des erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
- d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C
- e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt f) direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgt.

## Verfahren zur Herstellung von expandierbarem Polystyrol

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschließend granuliert.

15 Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die Polymerisate müssen 20 getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfraktionen gesiebt werden müssen.

25 Weiterhin können expandierte (z. B. US 3,817 669) und expandierbare Styrolpolymerisate durch Extrusionsverfahren (GB-A- 1 062 307) hergestellt werden und). Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von 30 expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der 35 Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

Aufgabe der vorliegende Erfindung war es, den vorgenannten Nachteilen abzuhelpen und ein wirtschaftliches Verfahren zur 40 Herstellung von expandierbaren Styrolpolymergranulaten mit kleiner Granulatgröße und einheitlicher Granulatgrößenverteilung bereitzustellen.

45 Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden.

Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten  $M_w$  von unter 170.000 bei der Granulierung zu Polymerabrieb

führen. Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbau durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die Strangaufweitung nach dem Düsenaustritt möglichst gering sein. Es hat sich gezeigt, dass die Strangaufweitung unter anderem durch die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beeinflusst werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von höchstens 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6 aufweisen.

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymererschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.

Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Weichmacher, Flammenschutzmittel, IR-Absorber, wie Ruß, Graphit, Aluminiumpulver, lösliche und unlösliche Farbstoffe und Pigmente. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, oligomere Styrolpolymere, Phtalate in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat eingesetzt werden.

Die höhermolekularen Styrolpolymerisate erlauben dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert werden kann. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasstemperatur ist nicht notwendig.

Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,2 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangaufweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 0,9 mm gezielt einstellen.

Neben der Molekulargewichtsverteilung kann die Strangaufweitung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Beispiele für geeignete Düsengeometrien sind in Figur 1 gezeigt. Die Länge (L) bezeichnet den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 - 10.

Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsen Eintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel  $\alpha$  kleiner 180°, bevorzugt im Bereich von 30 bis 120° auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel  $\beta$  kleiner 90°, bevorzugt im Bereich von 15 bis 45°. Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet

werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

5 Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, umfasst die Schritte

- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls
- 10 copolymersierbaren Monomeren,
- b) Entgasung des erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
- 15 d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C,
- e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- 20 f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt f) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgen.

25 Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten werden.

30 Beispiele:

35 Für die Beispiele wurde eine treibmittelhaltige Polystyrolschmelze aus PS 158 K der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g ( $M_v = 280.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n = 3.0$ ) und 6 Gew.-% n-Pentan eingesetzt.

40 Beispiel 1:

45 Die treibmittelhaltige Polystyrolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) extrudiert. Die Schmelzetemperatur betrug



160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm.

5

Durch Erhöhung der Schmelzetemperatur verringerte sich der Granulatdurchmesser.

10

Schmelzetemperatur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
160	1,0
180	0,8
200	0,65

15

20 Beispiel 2:

25

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) extrudiert. Die Temperatur der Schmelze und der Düsenplatte betrug jeweils 200°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 0,65 mm.

30

35

Schmelze-temperatur (°C)	Düsenplatten-temperatur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
200	180	0,80
200	200	0,65
200	220	0,60
200	240	0,55

40

45

Beispiel 3:

- 5 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan)  
wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300  
Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, mit  
konischem Einlaufwinkel entsprechend Form B in Fig. 1)  
10 extrudiert. Die Schmelztemperatur betrug 180°C.

Einlaufwinkel ( $\alpha$ )	Granulatdurchmesser (mm)
180°	0,8
90°	0,7
45°	0,65
30°	0,60

25

Beispiel 4:

- Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan)  
30 wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150  
Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm) extrudiert.  
Die Schmelztemperatur betrug 180°C.

35

Düsenform nach Fig. 1	Granulatdurchmesser (mm)
B	1,1
C	0,72

40

45

## Beispiel 5:

- 5 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm, entsprechend Form A) extrudiert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

10

Zusatz	Granulatdurchmesser (mm)
ohne	1,1
3 Gew.-% Mineralöl	0,8
5 Gew.-% Butylbenzylphthalat	0,8
5 Gew.-% niedermolekulares GPPS ( $M_w = 5000$ )	0,75

15

20

25

## Beispiel 6:

30 Es wurden Polystyrole mit den Eigenschaften aus Beispiel 1 aber unterschiedlichen Uneinheitlichkeiten  $M_w/M_n$  eingesetzt. Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) extrudiert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

35

$M_w/M_n$	Granulatdurchmesser (mm)
3	0,8
2	0,6
1,5	0,5

40

45

## 5 Verfahren zur Herstellung von expandierbarem Polystyrol

## Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschließend granuliert.

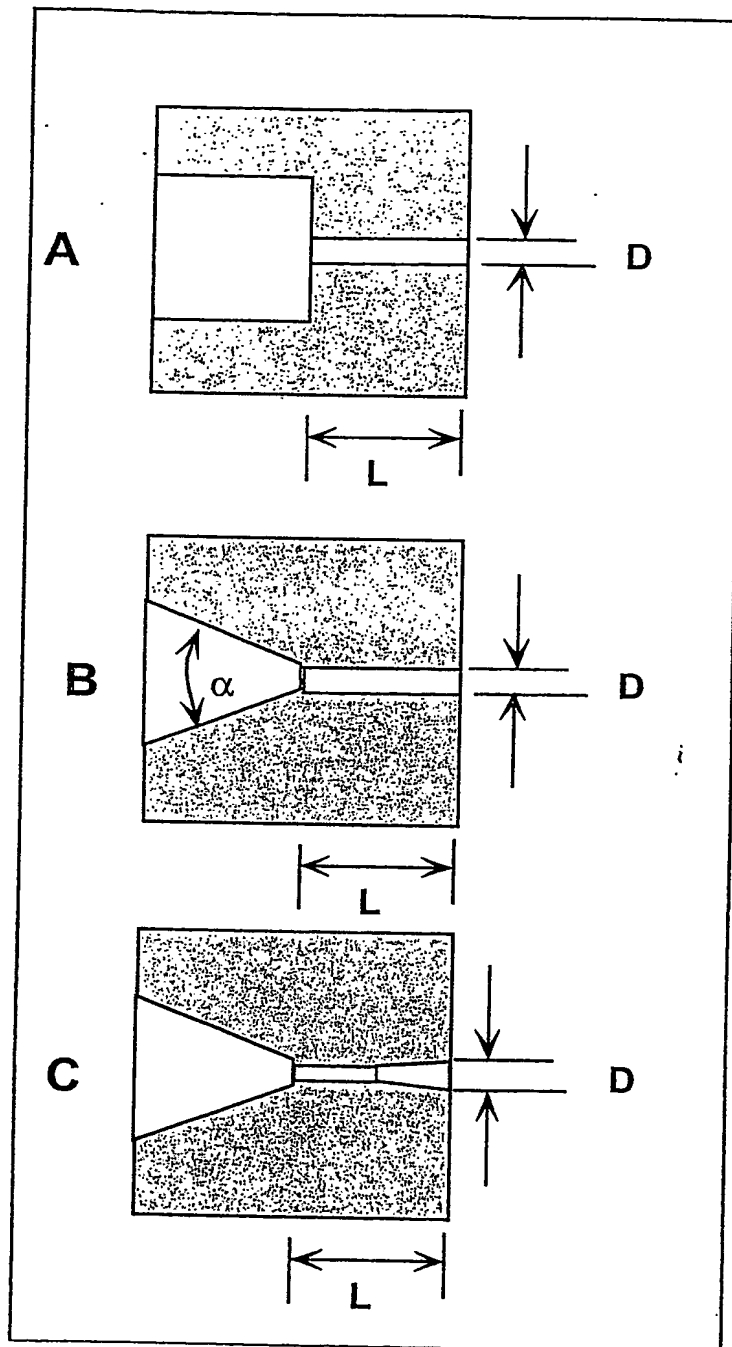


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**